

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3369

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 21/00	LBB			
B 60 C 1/00		A 0809-3B		
C 08 K 3/04	KCT			
7/02	KDW			
C 08 L 23/02	LCB			

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-135919	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月17日	(72) 発明者	石口 康治 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉石油化学工場内
		(72) 発明者	山本 新治 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉石油化学工場内

(54) 【発明の名称】 ベーストレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 ムーニー粘度 (ML) 及びダイスウェルが小さくて加工性に優れ、且つ加硫物が低発熱性であるベーストレッド用ゴム組成物を得ることを目的とする。

【構成】 ポリオレフィンとエラストマーからなるマトリックス中に、熱可塑性ポリアミドが微細纖維状に分散しており、該微細纖維がシランカップリング剤を介してマトリックスと結合している繊維強化熱可塑性組成物と、天然ゴム及び/又はポリイソブレンと、天然ゴム又はポリイソブレン以外のジエン系ゴム、及びカーボンブラックを配合してなるベーストレッド用ゴム組成物に関する。

1

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 繊維強化熱可塑性組成物、即ち、
 (1) ポリオレフィン (以下、(1) 成分という)
 (2) 加硫可能なゴム (以下、(2) 成分という)
 (3) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー (以下、(3) 成分という)

からなる組成物であって、(1) 成分と(2) 成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に(3) 成分が微細な繊維として分散しており、且つ(3) 成分が、(1) 成分、及び(2) 成分と結合している組成物 (A)、天然ゴム、ポリイソブレン又は両者の混合物 (B)、天然ゴム及びポリイソブレンを除くジエン系ゴム (C)、及び、カーボンブラック (D) を配合してなり、且つ下記(i) 乃至(iv) の条件を満足することを特徴とするペーストレッド用ゴム組成物。

- (i) 前記熱可塑性ポリマー(3) の量はゴム成分の合計100重量部に対して1~15重量部であり、
 (ii) ゴム成分中の、(A) 成分中の天然ゴム又はポリイソブレンと(B) 成分との合計量が100~50重量%であり、
 (iii) カーボンブラック(D) の量はゴム成分の合計100重量部に対して35~45重量部であり、
 (iv) 組成物の加硫物はBS903に規定されている反撓弾性率が60%以上である。

【請求項2】 繊維強化熱可塑性組成物(A) 中の、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー((3) 成分)の微細な繊維が、0.05~1.0 μmの平均径を有する請求項1に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【請求項3】 繊維強化熱可塑性組成物(A) 中の、ポリオレフィン((1) 成分)が、50°C以上の軟化点又は、80~250°Cの範囲の融点を有している請求項1又は請求項2に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【請求項4】 繊維強化熱可塑性組成物(A) 中の、加硫可能なゴム((2) 成分)は、ポリオレフィン((1) 成分)100重量部に対して、10~400重量部である、請求項1~3に記載のペーストレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ムーニー粘度(M_L)及びダイスウェルが小さくて加工性に優れ、且つ加硫物が低発熱性であるペーストレッド用ゴム組成物に関するものである。本発明の組成物は、更にタイヤにおけるトレッド、サイドウォール等のタイヤ外部部材、カーカス、ビード、ベルト、チーファー等のタイヤ内部部材や、ホース、ベルト、ゴムロール、ゴムクローラ等の工業製品にも、用いることができる。

【0002】

【従来の技術】一般に、タイヤは操縦性、耐久性等に優れることが要求され、特に安全性に面で湿潤路面での耐

2

ウェットスキッド性に優れることが要求される。又、近年の省資源化の社会的要件に基づき、タイヤにおいては動的損失の減少を図るため、転動抵抗の小さいタイヤ即ちエネルギー損失の小さいタイヤの研究開発が行われている。自由回転のタイヤで消費されるエネルギー損失は、タイヤの構造等によって変化するが、トレッド部で全体の約1/2が消費される。従って、トレッドゴムの内部消費を減少させればタイヤ転動時のエネルギー損失が減少し、転動抵抗の小さいタイヤが得られる。

- 10 【0003】そこで、トレッドゴムをエネルギー損失の小さくなるように改質することが試みられている。しかし、かかるゴムの改質は耐ウェットスキッド性を低下させる傾向にある。転動抵抗の改良と耐ウェットスキッド性の改良は一般的に相反する事項なので、これらを両立させるため、タイヤ構造の種々の改良工夫が試みられている。その工夫の一つとして、トレッドをキャップトレッドとペーストレッドとの二層化にすることが挙げられる。即ち、耐ウェットスキッド性の良いキャップトレッドとエネルギー損失の小さいペーストレッドとにトレッドを二層化して、全体としてタイヤの耐ウェットスキッド性を高め且つエネルギー損失を低下させようというものである。

20 【0004】ペーストレッド用ゴムとしては低発熱性のゴムが要求される。低発熱性のゴムとしては、天然ゴム、イソブレンゴム、cis-1,4-ポリブタジエンゴムの単独又はこれらのゴムに、カーボンブラックを配合したものが用いられる。低発熱性にするには、粒子径の大きいカーボンブラックの使用及びカーボンブラックの配合量の低減が考えられるが、これらの方はゴムの弾性率や耐疲労性を低下させてしまう。

【0005】一方、ナイロンやビニロンの短纖維を配合してゴムを高弹性化する方法もあるが、これらの短纖維はゴムとの接着が不十分なので短纖維の界面に沿って破壊が進行しやすく、繰返し伸長下での疲労寿命が短いという欠点を有している。乗用車用タイヤにおいてキャップ/ベース方式を採用する際は、大型タイヤには見られない製造技術上の問題がある。トレッドゲージが薄いので押出機からエッジ切れの発生しないように且つ寸法安定性良く慎重に押出さねばならない。又、キャップトレッドゴムとペーストレッドゴムとはダイスウェルが異なるので多層押出しの場合は注意を要する。これらの問題はペーストレッドゴムのダイスウェルが小さくなれば解消する方向にある。高強度のカーボンブラックを多量配合すればダイスウェルは小さくなるが、発熱が大きくなるので、ダイスウェルと低発熱を同時に満足する方法は見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、加硫物が低発熱性で、(ムーニー粘度及び)ダイスウェルの小さいペーストレッド用ゴム組成物を得ることを目的としてい

る。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、繊維強化熱可塑性組成物、即ち、

- (1) ポリオレフィン ((1) 成分)
- (2) 加硫可能なゴム ((2) 成分)
- (3) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー ((3) 成分)

からなる組成物であって、(1) 成分と(2) 成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に(3) 成分が微細な繊維として分散しており、且つ(3) 成分が、(1) 成分、及び(2) 成分と結合している組成物(A)、天然ゴム、ポリイソブレン又は両者の混合物(B)、天然ゴム及びポリイソブレンを除くジエン系ゴム(C)、及び、カーボンブラック(D)を配合してなり、且つ下記(i)乃至(iv)の条件を満足することを特徴とするベーストレッド用ゴム組成物に関するものである。

(i) 前記熱可塑性ポリマー(1)の量はゴム成分の合計100重量部に対して1~15重量部であり、(ii) ゴム成分中の、(A) 成分中の天然ゴム又はポリイソブレンと(B) 成分との合計量が100~50重量%であり、(iii) カーボンブラック(D)の量はゴム成分の合計100重量部に対して35~45重量部であり、(iv) 組成物の加硫物はBS 903に規定されている反撓弾性率が60%以上である。

【0008】又、本発明は、繊維強化熱可塑性組成物(A)中の、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー((3) 成分)の微細な繊維が、0.05~1.0μmの平均径を有するベーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0009】又、本発明は、繊維強化熱可塑性組成物(A)中の、ポリオレフィン((1) 成分)が、50°C以上の軟化点又は、80~250°Cの範囲の融点を有しているベーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0010】更に、本発明は、繊維強化熱可塑性組成物(A)中の、加硫可能なゴム((2) 成分)は、ポリオレフィン((1) 成分)100重量部に対して、10~400重量部であるベーストレッド用ゴム組成物に関する。

【0011】この発明のベーストレッド用ゴム組成物は、ムーニー粘度ML₁₊₄ (100°C)が小さく、スウェル比が1.8以下であり、加硫物のASTM D 623のMethod Aによる発熱△Tが25°C以下であり、加工性に優れ、且つ加硫物が低発熱性である。

【0012】この発明においては、(1) ポリオレフィン、(2) 加硫可能なゴム、(3) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマー、からなる組成物であって、(1) 成分と(2) 成分がマトリックスを構成しており、該マトリックス中に(3) 成分が微細な繊維として

分散しており、且つ(3) 成分が、(1) 成分、及び(2) 成分と結合している繊維強化熱可塑性組成物を配合することが必須であり、これによって熱可塑性ポリマーの繊維を配合するにも拘らず、加工性に優れたゴム組成物を得ることができるるのである。

【0013】先ず、本発明の繊維強化熱可塑性組成物について説明する。この繊維強化熱可塑性組成物は、

- (1) ポリオレフィン、(2) 加硫可能なゴム、及び
- (3) 主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーを主

要な構成成分とし、(1) 成分と(2) 成分とがマトリックスを成しており、(3) 成分の殆どが微細な繊維として当該マトリックス中に分散しているという構造を有している。そして、(3) 成分の微細な短纖維は、当該マトリックスと結合している。

【0014】以下、この繊維強化熱可塑性組成物の

(1) 成分、(2) 成分、及び(3) 成分について説明する。(1) 成分は、ポリオレフィンであって、80~250°Cの融点を有するものである。又、50°C以上のビカット軟化点、特に50~200°Cのビカット軟化点

20 をもつものも好ましく用いられる。

【0015】このようなポリオレフィンとしては、C₂~C₈のオレフィンの単独重合体や共重合体、及び、C₂~C₈のオレフィンとステレンやクロロステレン、α-メチルステレン等の芳香族ビニル化合物との共重合体、C₂~C₈のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、C₂~C₈のオレフィンとアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、C₂~C₈のオレフィンとメタアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、及びC₂~C₈のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が

30 好ましく用いられるものとして挙げられる。

【0016】具体的には、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、線状低密度ポリエチレン、ポリ4-メチルペンタノ-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体、エチレン・スチレン共重合体、及びプロピレン・スチレン共重合体等がある。又、

塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン等のハログン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。これらのポリオレフィンは1種のみ用いてもよく、2種以上を組合せてもよい。

【0017】次に、(2) 成分について説明する。

(2) 成分は、加硫可能なゴムであって、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレンーブタジエンゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム等を挙げることができる。これらの中でも天然ゴムが好ましい。又、これらのゴムをエポキシ変性したものや、シラン変性、或いはマレイン化したものも用いられる。

【0018】次に、(3)成分について説明する。

(3)成分は、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリマーであってシランカップリング剤で変性されたものである。

【0019】主鎖にアミド基を有する熱可塑性ポリマーとしては、熱可塑性ポリアミド及び尿素樹脂が挙げられる。これらの内、好ましいものとしては融点が135°Cから350°Cのものが挙げられ、特に好ましいものとして融点が150°Cから300°Cの熱可塑性ポリアミドが挙げられる。

【0020】熱可塑性ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスペリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体等が挙げられる。

【0021】これらの熱可塑性ポリアミドの内、最も好ましいものとしては融点160~265°Cの熱可塑性ポリアミドが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、及びナイロン12等が挙げられる。

【0022】本発明で使用される熱可塑性組成物において、(1)成分と(2)成分はマトリックスを形成している。このマトリックスは、(2)成分が(1)成分中に島状に分散した構造を探っていてもよく、又、その逆

に(1)成分が(2)成分中に島状に分散した構造を探っていてもよい。(1)成分と(2)成分はその界面で互いに結合していることが好ましい。

【0023】(3)成分は、その殆どが微細な纖維として上記マトリックス中に分散している。具体的には、その70重量%、好ましくは80重量%、特に好ましくは90重量%以上が微細な纖維として分散している。

(3)成分の纖維は、平均纖維径が1μm以下であることが好ましく、特に好ましい範囲は0.05~0.8μmの範囲である。アスペクト比(纖維長/纖維径)は10以上であることが好ましい。そして、(3)成分は、(1)成分及び(2)成分からなる上記マトリックスと、その界面で結合している。これは、例えば以下のようにして確かめることができる。先ず、(1)成分及び(2)成分のみを溶解する溶媒例えばキシレン等の中で纖維強化熱可塑性組成物を還流し、(1)成分及び(2)成分を除去する。残った(3)成分の纖維を溶媒に溶かし、NMRを測定すると、(1)成分及び(2)成分に由来するピークが観察できる。このことは、当該20 繊維の表面に(1)成分及び(2)成分が何らかの形で結合していることを示していると考えられる。

【0024】(1)成分、(2)成分、及び(3)成分の割合は、次のとおりであることが好ましい。(1)成分100重量部に対し(2)成分は10~400重量部の範囲が好ましく、特に20~250重量部の範囲が好ましく、50~200重量部の範囲が最も好ましい。

(1)成分100重量部に対し(2)成分の割合が300重量部より多いと、ペレット化の困難な纖維強化熱可塑性組成物しか得られないから好ましくない。(3)成分の割合は、(1)成分100重量部に対し10~400重量部の範囲であることが好ましく、特に5~300重量部の範囲が好ましく、10~300重量部の範囲が最も好ましい。(3)成分の割合が、(1)成分100重量部に対し400重量部を越えると、纖維強化熱可塑性組成物中で(3)成分の微細な纖維が形成されないので、このような纖維強化熱可塑性組成物を用いて纖維強化弹性体を製造しても、強度の高い纖維強化弹性体は得られないからである。

【0025】纖維強化熱可塑性組成物は以下に示すような工程によりして製造できる。本発明の纖維強化熱可塑性組成物は、以下の工程、即ち、

工程1：(1)成分と(2)成分からなるマトリックスを調製する工程、

工程2：(3)成分を結合剤と反応させる工程、

工程3：上記マトリックスと、結合剤と反応させた

(3)成分とを溶融、混練する工程、

工程4：得られた混練物を、(3)成分の融点以上の温度で押出し、次いで(3)成分の融点より低い温度で延伸及び/又は圧延する工程、により製造できる。

【0026】先ず、(1)成分と(2)成分からなるマ

トリックスを調製する工程について説明する。(1)成分と(2)成分からなるマトリックスを調製するには、例えば(1)成分を先に結合剤とともに溶融混練して反応させ、これと(2)成分とを溶融・混練すればよい。又、(1)成分と(2)成分とを結合剤とともに溶融、混練してもよい。溶融、混練は、樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としては、バンパリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機等が挙げられる。

【0027】結合剤の量は、(1)成分100重量部に対し0.1~2.0重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2~1.0重量部の範囲である。結合剤の量が0.1重量部よりも少ないと、強度の高い組成物が得られず、2.0重量部よりも多いとモジュラスに優れた組成物が得られない。

【0028】結合剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ノボラック型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、不飽和カルボン酸及びその誘導体、有機過酸化物等、高分子のカップリング剤として通常用いられているものを用いることができる。これらの結合剤の内、(1)成分や(2)成分をゲル化させることができなく且つこれらの成分の界面に強固な結合を形成し得る点で、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン等のビニルアルコキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、マーククリロキシプロピルトリメトキシシラン、マーク[N-(β-メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、及びスチリルジアミノシラン等、ビニル基、及びアルキロキシ基等他から水素原子を奪って脱離し易い基及び/又は極性基を有するシランカップリング剤が好ましく用いられる。

【0029】結合剤としてシランカップリング剤を用いる際は、有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物としては、1分半減期温度が、(1)成分の融点或いは(2)成分の融点のいずれか高い方と同じ温度乃至この温度より30°C程高い温度の範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分半減期温度が110~200°C程度のものが好ましく用いられる。かかる有機過酸化物としては、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレン酸n-ブチルエステル、2,2-

ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、パーオキシネオデカン酸2,2,4-トリメチルペンチル、パーオキシネオデカン酸α-クミル、パーオキシネオヘキサン酸*t*-ブチル、パーオキシビバリン酸*t*-ブチル、パーオキシ酢酸*t*-ブチル、パーオキシラウリル酸*t*-ブチル、パーオキシ安息香酸*t*-ブチル、パーオキシイソフルタル酸*t*-ブチル等が挙げられる。

【0030】有機過酸化物の使用量は、(1)成分100重量部に対し0.01~1.0重量部の範囲が好ましい。

【0031】但し、(1)成分と(2)成分とをシランカップリング剤とともに溶融、混練してシラン変性する場合において(2)成分に天然ゴムやポリイソプレン、或いはスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体を用いるときは、有機過酸化物を用いなくてもよい。天然ゴムやポリイソプレン、及びスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体のようにイソプレン構造を持つゴムは、混練時にメカノケミカル反応によって主鎖の切断が起こり、主鎖末端に-COO-基を有する一種の過酸化物が生成し、これが上記の有機過酸化物とほぼ同様の作用をすると考えられるからである。

【0032】次に、(3)成分を上記マトリックスと混練する工程について説明する。(3)成分は、予め結合剤と溶融混練して反応させてから上記マトリックスと溶融混練してもよいし、結合剤の存在下で上記マトリックスと溶融混練してもよい。溶融混練は、樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置、例えばバンパリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、及び二軸混練機等で行うことができることは、上記マトリックス調製の場合と同様である。

【0033】(3)成分に対する結合剤の場合は、(3)成分と結合剤の合計量を100重量%としたとき、0.1~5.5重量%の範囲が好ましく、0.2~5.5重量%の範囲が特に好ましく、0.2~3重量%の範囲が最も好ましい。

【0034】結合剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、ノボラック型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型アルキルフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、レゾール型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、不飽和カルボン酸及びその誘導体、有機過酸化物等、高分子のカップリング剤として通常用いられているものを用いることができる。これらの結合剤の内、(3)成分をゲル化させることができなく且つマトリックスとの界面に強固な結合を形成し得る点で、シランカップリング剤が最も好ましい。

【0035】シランカップリング剤としては、アルキル

オキシ基等、脱水反応や脱アルコール反応等により(3)成分の-NHCO-結合の窒素原子と結合を形成し得る基を有するものが挙げられる。かかるシランカッピング剤としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン等のビニルアルコキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-[N-(β-メタクリロキシエチル)-N,N-ジメチルアンモニウム(クロライド)]プロピルメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びスチリルジアミノシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0036】この工程において、マトリックスと(3)成分とを溶融、混練する温度は、(3)成分の融点以上である必要がある。(3)成分の融点よりも低い温度で溶融、混練を行っても、混練物は、マトリックス中に(3)成分の微細な粒子が分散した構造にはならず、従って、係る混練物を紡糸、延伸しても、(3)成分は微細な纖維にはなり得ないからである。又、混練温度は、(1)成分のポリオレフィンの融点又はビカット軟化点以上の温度であることが好ましい。

【0037】上記工程で得られた混練物を、紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出し、次いでこれを延伸又は圧延する。

【0038】この工程においては、紡糸又は押出によつて、混練物中の(3)成分の微粒子が纖維に変形する。この纖維は、それに引続く延伸又は圧延によって延伸処理され、より強固な纖維となる。従って、紡糸及び押出は(3)成分の融点以上の温度で実施する必要があり、延伸及び圧延は(3)成分の融点よりも低い温度で実施する必要がある。

【0039】紡糸又は押出、及びこれに引続く延伸或いは圧延は、例えば、混練物を紡糸口金から押出して紐状乃至糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつボビン等に巻取る等の方法で実施できる。ここでドラフトを掛けすることは、紡糸速度よりも巻取速度を高くとることをいう。巻取速度/紡糸速度の比(ドラフト比)は1.5~10.0の範囲とすることが好ましく、2~5.0の範囲とすることが特に好ましい。最も好ましいドラフト比の範囲は3~3.0である。

【0040】この工程は、この他、紡糸した混練物を圧延ロール等で連続的に圧延することによっても実施できる。更に、混練物をインフレーション用ダイやTダイから押出しつつ、これをドラフトを掛けつつロール等に巻取ることによっても実施できる。又、ドラフトを掛けつつロールに巻取る代わりに圧延ロール等で圧延してもよい。

【0041】延伸或いは圧延後の纖維強化熱可塑性組成物(A)は、ペレットとすることが好ましい。纖維強化

熱可塑性組成物は、ペレットとすることによって、天然ゴム、ポリイソブレン又は両者の混合物(B)、天然ゴム及びポリイソブレンを除くジエン系ゴム(C)、及びカーボンブラック(D)等と、均一に混練できるからである。

【0042】次に、この発明のベーストレッド用ゴム組成物は、前記の纖維強化熱可塑性組成物(A)、天然ゴム、ポリイソブレン又は両者の混合物(B)、天然ゴム及びポリイソブレンを除くジエン系ゴム(C)、及びカーボンブラック(D)を配合してなるものである。

【0043】前記のジエン系ゴム(C)としては、ポリブタジエン、ステレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブレン-イソブチレン共重合体等が挙げられる。カーボンブラック(D)としては、粒子径90mμ以下、ジブチルフタレート(DBP)吸油量70ml/100g以上のものが好適に使用される。カーボンブラックとして、例えばFEF、FF、GPF、SAF、ISAF、SRF、HAF等の各種カーボンブラックが使用される。

20 【0044】前記各成分を、(i)前記熱可塑性ポリマー((3)成分)の量はゴム成分の合計100重量部に対して1~1.5重量部であり、(ii)ゴム成分中の、(A)成分中の天然ゴム又はポリイソブレンと(B)成分との合計量が100~50重量%であり、(iii)カーボンブラック(D)の量はゴム成分の合計100重量部に対して3.5~4.5重量部であり、(iv)組成物の加硫物はBS903に規定されている反撓弾性率が60%以上である、との各条件を満足すべく配合する。

【0045】前記熱可塑性ポリマーの量が前記下限より30 少ないとムーニー粘度及びダイスウェルが小さくて加硫物の反撓弾性率が大きいゴム組成物が得られず、熱可塑性ポリマーの量が前記上限より多いと組成物のムーニー粘度及びダイスウェルが大きくなる傾向にある。天然ゴム又はポリイソブレンの配合割合が前記範囲外であると加硫物の発熱性が悪化する傾向にある。カーボンブラックの量が前記下限より少ないと加硫物の反撓弾性率が小さくなり、カーボンブラックの量が前記上限より多いとゴム組成物のムーニー粘度及びダイスウェルが大きくなり加硫物の発熱性が悪化する傾向にある。又、加硫物の反撓弾性率が前記範囲外であるとベーストレッド用ゴム組成物として適当ではない。

【0046】この発明のベーストレッド用ゴム組成物は、前記各成分をバンバリー・ミキサー、ニーダー、オーブンロール、二軸混練機等の混練機を用い、混合することで得られる。混練温度は、当該纖維強化熱可塑性組成物中の微細な短纖維を構成する熱可塑性ポリマーの融点よりも低い必要がある。この熱可塑性ポリマーの融点よりも高い温度で混練すると、纖維強化熱可塑性組成物中の微細な短纖維が溶けて球状の粒子等に変形してしまうから好ましくない。

11

【0047】又、纖維強化熱可塑性組成物としてはペレット状のものを用いることが好ましい。ペレット状の纖維強化熱可塑性組成物を用いれば、纖維強化熱可塑性組成物（A）は（B）、（C）、（D）の成分と均一に混練でき、微細な纖維が均一に分散したペーストレッド用ゴム組成物が容易に得られるからである。

【0048】この発明のペーストレッド用ゴム組成物には、加硫剤等の添加剤が配合される。加硫剤としては公知の加硫剤、例えばイオウ、有機過酸化剤、含イオウ化合物等を使用することができる。加硫剤をゴム組成物に配合する方法については特に制限ではなく、それ自体公知の配合方法を採用することができる。加硫剤とともに、ホワイトカーボン、活性化炭酸カルシウム、超微粉けい酸マグネシウム、ハイスクレーン樹脂、クマロンインデン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、石油樹脂等の補強剤、各種グレードの炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、亜鉛華、けいそう土、再生ゴム、粉末ゴム、エポナイト粉末等の充填剤、アルデヒド、アンモニア類、アルデヒド・アミン類、グアニジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメート類、キサンテート類等の加硫促進剤、金属酸化物、脂肪酸等の加硫促進助剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含イオウ系或いは含リン系老化防止剤、ナフテン系やアロマティック系のプロセス油等を、この発明の効果を損なわない範囲で配合して組成物を調製することができる。特に、この発明の組成物には、ゴム100重量部に対して1~30重量部のプロセスオイルを配合するのが好ましい。

【0049】本発明のゴム組成物の加硫温度は100~190°C程度が好ましい。但し加硫温度は、ゴム組成物中の微細な纖維を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度である必要がある。この熱可塑性樹脂の融点以上の温度で加硫を行うと、折角纖維強化熱可塑性組成物の調製の段階で形成された纖維が溶けてしまい、加工性に優れ、加硫物の発熱特性の小さいゴム組成物が得られないからである。

【0050】この発明のゴム組成物は、ダイスウェルが小さく、加硫物が低発熱特性のため、従来公知のペーストレッド用ゴム組成物に代えて、乗用車、バス、トラック、飛行機等のタイヤ部材として他のタイヤ部材（キャップトレッド、サイドウォール、チーファー、リム、ビード等）とともに使用することができる。

【0051】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して、本発明について具体的に説明する。実施例及び比較例において、纖維強化熱可塑性組成物中の（（3）の成分）の分散形状の観察、及び得られたペーストレッド用ゴム組成物のムーニー粘度、スウェル比、引張弾性率、引張強さ、硬さ、反撲弾性率、発熱特性は、以下のように測定した。

12

【0052】（1）纖維強化熱可塑性組成物中の（3）成分の分散形状の観察：各サンプルのペレットを○ージクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒（容量比50:50）中で100°Cで還流して中のポリオレフィン及びエラストマーを抽出、除去し、残った纖維を電子顕微鏡で観察した。

（2）ムーニー粘度

JIS K 6300に従い、100°Cのムーニー粘度M_{L+4}を測定した。

（3）ダイスウェル

未加硫物のゴム組成物について、キャピラリーレオメーターを用いてダイのL/D=2mm/1mm、押出温度100°C、剪断速度360sec⁻¹にて測定した。

（4）引張弾性率、引張強さ、硬さ

JIS K 6301に従い、引張弾性率M₁₀₀、引張強さ、硬さを測定した。

（5）反発弾性率

BS 903に従い、ダンロップトリプソメーターを用いて測定した。

20 （6）発熱特性

ASTM D 623のMethod Aに従って測定した。

【0053】〔サンプル1〕（1）成分として、ポリプロピレン（宇部興産株式会社製、ウベポリプロ J 109、融点165~170°C、メルトフローインデックス9g/10分）を用い、（2）成分として天然ゴム（NR、SMR-L）を、（3）成分としてナイロン6（宇部興産株式会社製、宇部ナイロン1030B、融点215~220°C、分子量30,000）を用いた。（1）

30 成分は、当該（1）成分100重量部に対し、0.5重量部のγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、及び0.1重量部の4,4-ジ-tert-チルパーオキシバレン酸n-ブチルエーテルと溶融混練して変性した。（3）成分は、当該（3）成分100重量部に対し、1.0重量部のN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシランと溶融混練して変性した。

【0054】先ず、上記のようにして変性した（1）成分100重量部を、（2）成分100重量部とパンバリ一型ミキサーで混練しマトリックスを調製した。これを

40 170°Cでダンプ後ペレット化した。次いで、このマトリックスと（3）成分100重量部を、240°Cに加温した二軸混練機で混練し、混練物をペレット化した。得られた混練物を245°Cにセットした一軸押出機で紐状に押し出し、ドラフト比10で引取りつつペレタイザーでペレット化した。得られたペレットを○ージクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒中で還流して、ポリオレフィン及びNRを除去し、残った纖維の形状や直径を電子顕微鏡で観察したところ、平均纖維径0.2μの纖維で有ることが確認できた。

【0055】〔サンプル2〕（3）成分のナイロン6の

13

割合を、(1)成分のポリプロピレン100重量部に対し200重量部に増量した以外は、サンプル1と同様にして、サンプル2を調製し、これをペレット化した。得られたペレットをo-ジクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒中で還流して、ポリオレフィン及びNRを除去し、残った纖維の形状や直径を電子顕微鏡で観察したところ、平均纖維径0.2μの纖維で有ることが確認できた。

【0056】[サンプル3] (1)成分のポリプロピレンを100重量部、(2)成分の天然ゴムを75重量部、(3)成分のナイロン6を87.5重量部とした以外は、サンプル1と同様にしてサンプル3を調製し、これをペレット化した。得られたペレットをo-ジクロルベンゼンとキシレンの混合溶媒中で還流して、ポリオレフィン及びNRを除去し、残った纖維の形状や直径を電子顕微鏡で観察したところ、平均纖維径0.2μの纖維で有ることが確認できた。以上、サンプル1~3の各成分の割合及びナイロン6の纖維の形状を表1に示す。

【0057】[実施例1] 100°C、77 rpmにセットしたB型バンパリー(容量1.7リットル)で、纖維強化熱可塑性組成物としてサンプル1を用い、表2に示す配合処方のうち、加硫促進剤、イオウを除く配合剤を混練し、ベーストレッド用ゴム組成物である混練物を得*

14

*た。この際、最高混練温度を170~180°Cに調製した。次いで、この混練物を10インチロール上で加硫促進剤、イオウを混練し、これをシート状にロール出した後、金型に入れて加硫し、加硫物を得た。加硫は、145°C、40分で行った。結果をまとめて表2に示す。

【0058】[実施例2、3] 使用する纖維強化熱可塑性組成物を表2に示すサンプルに変えた以外は、実施例1と同様にして、ベーストレッド用ゴム組成物を得た。結果をまとめて表2に示す。

10 【0059】[実施例4~6] 各成分の配合割合を表2に示すように変えた他は実施例1と同様にして、ベーストレッド用ゴム組成物を得た。結果をまとめて表2に示す。

【0060】[実施例7~10] 配合するカーボンブラックの種類を変えた他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表2に示す。

【0061】[比較例1] 纖維強化熱可塑性組成物を使用しないで各成分の割合を表2に示すように変えた他は実施例1と同様にして、ベーストレッド用ゴム組成物を得た。結果をまとめて表2に示す。

【0062】

【表1】

		サンプル1	サンプル2	サンプル3
各成分の割合 (重量比)	PP NR ナイロン6	100 100 100	100 100 200	75 100 87.5
PA6 (ナイロン6) の 形状	形 繊 平均径(μm) 長さ(μm)	微細纖維 0.2 > 15	微細纖維 0.2 > 15	微細纖維 0.2 > 15

【0063】

※ ※【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
触媒活性化 剤可塑性 組成物	種類 量(部)	12.76 2	12.76 9	12.76 3	-						
N R	量(部)	9	6	9	15	9	9	9	9	9	9
SBR(注1) BR(注2) SBR(注3) カーボンプラック (注3)	量(部)	67	68.5	66.6	46.6	44.3	46.6	86.6	98.6	98.6	60
アロマティックオイル	量(部)	30	30	50	50	20	-	-	-	-	50
全ゴム分に対する ナイロンの割合 ペーストレッド用組成物 スウェル比	(P H R)	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
M L _{100°C}	(kg/cm ²)	N-330 40	N-330 40	N-330 40	N-330 35	N-330 45	N-440 40	N-550 40	N-660 40	N-770 40	N-330 50
加硫物	M . . .	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8
引張強さ 硬さ	(kg/cm ²)	109	103	110	96	109	106	132	141	130	134
反発率(%)		265	272	265	255	235	256	275	267	245	264
発熱△T (°C)		16	16	16	15	16	19	15	14	14	27

【0064】(注1) BR: ポリブタジエン (UBE P O L - B R 1 0 0 、 宇都興産(株) 製)

(注2) SBR: スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR-1500、日本合成ゴム(株)製)

(注3) N-330: HAF、粒子径30mμ、DBP 吸油量 110ml/100g

N-440: F F 、 粒子径38mμ、DBP 吸油量 75ml/100g

N-550: F E F 、 粒子径41mμ、DBP 吸油量 122ml/100g

* N-660: G P F 、 粒子径84mμ、DBP 吸油量 81ml/100g

N-770: S R F 、 粒子径71mμ、DBP 吸油量 76ml/100g

(注4) 他の配合剤

40 亜鉛華: 3部、ステアリン酸: 2部、老化防止剤 N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン: 1部、加硫促進剤 N-オキシジエチレンベンゾチアジル-2-スルフェンアミド: 0.8部、イオウ: 1.5部

*

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/02	L C V			
77/00	L Q S			
//(C 08 L 21/00 77:00)				